



TITLE:

金属微粒子の物性(講義ノート)

AUTHOR(S):

小林, 俊一

CITATION:

小林, 俊一. 金属微粒子の物性(講義ノート). 物性研究 1983, 39(4): 197-218

ISSUE DATE:

1983-01-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90819>

RIGHT:

講義ノート

金属微粒子の物性

東大・理 小林 俊 一

§1 イントロダクション

1° 歴史

金属微粒子は教会のステンドグラスに使われるので研究はかなり古くから始まったのだが、あまり注目はされなかった。ところが、1957年にBCS理論が出現し、その検証のためのNMRの実験の試料として表皮層や磁場の侵入の深さよりも小さな試料が求められるようになり、微粒子の研究がさかんに行なわれるようになった。本格的な研究は久保の理論が出てから始まる。最近の研究の歴史を年代順に表に示す¹⁾。

1962年	<ul style="list-style-type: none"> ○久保理論が出る。 ○Knightらが島状蒸着法による試料で超伝導残留シフトの研究を行なう。(米) ○名大のグループがガス中蒸発法による試料を用いて結晶学的研究を行なう。
1967年	<ul style="list-style-type: none"> ○久保理論でいわれる不連続準位の分布をランダムマトリックス理論と結びつけて取り扱った話が出る。 ○フランスのグループが久保効果をNMRによって実験する。
1970年	<ul style="list-style-type: none"> ○Cu(Knightら) Al(名大)について、NMRが報告される。
最近	<ul style="list-style-type: none"> ○日本では名大(NMR, ESR, 電気伝導, 超伝導) 東大(NMR, 帯磁率) 北大(NMR) 阪大(強磁性NMR, 超伝導)のグループが、外国ではKnightらのグループ(NMR)が研究を行なっている。

KOBAYASHI, Shun-ichi

記録; 京大・理 山川昌彦, 黒田泰史, 山中淳彦, 田中昌子

小林俊一

2° 金属微粒子の電子状態

金属微粒子の電子状態には次の様な特徴がある。

(i) 電気的中性条件

半径 a の金属粒子の電子 1 個の過不足による静電エネルギーの増加は、 $W = e^2/2a$ である。実際の計算例を次に示す。

$$\begin{array}{ll} a = 0.53 \text{ \AA} \text{ (水素原子半径)} & W = 13.6 \text{ eV} \\ a = 50 \text{ \AA} & W \simeq 0.13 \text{ eV} \\ a = 500 \text{ \AA} & W \simeq 0.013 \text{ eV} \end{array}$$

温度を T とすると熱エネルギー kT に比べて、 $W \gg kT$ のときは電子の過不足が殆ど起り得ない。たとえば He 温度付近では $kT = 3.6 \times 10^{-4} \text{ eV}$ であり電気的中性が保てることがわかる。

(ii) エネルギー準位の離散的分布

粒子の大きさが有限であるために、エネルギー準位は離散的に分布している。準位間のエネルギー差を Δ (有限) とする。0°K でフェルミ準位 ζ_0 の付近では Δ がどのくらいであるかは、個々の粒子の形状、格子欠陥等が、まちまちなので統計的、平均的に考えなくてはならない。

$$\overline{\Delta} = D(\zeta_0)^{-1} \quad (D(\zeta_0) \text{ は状態密度}) \text{ と考える。}$$

自由電子モデルでは

$$\overline{\Delta} = (4/3)(\zeta_0/N) \text{ である。}$$

固体の金属の実験の理論的取り扱い、状態密度とフェルミ分布関数を使って考えるが、金属微粒子の集団の実験をするとき、その理論的取り扱いにフェルミ分布関数を用いることはできない。理由は次の 2 つである。

まず第 1 に、フェルミ分布関数は粒子数 N に統計的ゆらぎを許した場合にのみ成立する。だから電子数を正確に与えた場合には使えない。微粒子は電気的中性条件により電子数が低温では一定である。

次に N は平均的に与えられる。このとき、 N が大きく、かつ、フェルミ準位のまわりの kT の幅にある準位の数が多い、すなわち $\overline{\Delta} \ll kT$ ならば、 N 一定の条件とフェルミ分布関数の N のゆらぎとの矛盾は熱力学的に影響しない。しかし微粒子のエネルギー準位は離散的分布であり低温では $\overline{\Delta} > kT$ である。

このように電気的中性条件とエネルギー準位離散条件が利く低温では微粒子の性質は固体と異なってくる。これを久保効果という。

さて、微粒子の電子状態の準位間のエネルギー差 Δ は、実際の微粒子の集団では制御不可能である。だから Δ の分布を考えなければならない。 Δ が Δ と $\Delta + d\Delta$ との間にある確率を、

$P(A) dA$ とする。久保らは、はじめ A が全くでたらめな確率変数と考えた。そしてポアソン分布により、 $P(A) = \bar{A}^{-1} e^{-A/\bar{A}}$ とした。しかしハミルトニアン の 2 つの固有値が接近すると、非対角要素として存在する摂動のために 2 つのエネルギー準位が重なりあうことはおこらない。つまり $P(0) = 0$ でなくてはならない。ランダムマトリックスの理論を適用し、 $P(A) = C A^n$ となる。 n は電子状態の性格によってきまる。次に、その実例をあげる。

(i) ハミルトニアンの変換群が直交集団の場合物理的には電子状態が純粋に軌道運動によって定まる場合で、スピン-軌道相互作用が弱いときである。このとき $n=1$ である。

(計算例)

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} x & y \\ y & -x \end{pmatrix} \quad \text{のとき} \quad \epsilon = \pm \sqrt{x^2 + y^2}$$

x, y がランダムな実数ならば準位差 2ϵ は $dx dy \propto 2\epsilon d\epsilon$ という分布になる。

(ii) 斜交集団の場合は $n=4$ である。これは強いスピン-軌道相互作用のために電子状態が、Kramers 2 重項として定まる場合である。

(計算例)

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} x & 0 & y & iz \\ 0 & x & iz^* & y^* \\ y^* & -iz & -x & 0 \\ -iz^* & y & 0 & -x \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} x \text{ は実数} \\ y, z \text{ は複素数} \end{array}$$

$$y = y' + iy'', \quad z = z' + iz'' \quad \text{とおくと}$$

$$\epsilon = \pm (x^2 + y'^2 + y''^2 + z'^2 + z''^2)^{1/2} \quad \text{となる。}$$

したがって $dx dy' dy'' dz' dz'' \propto \epsilon^4 d\epsilon$ となり $n=4$ である。

(iii) ユニタリー集団の場合

物理的には磁場が強い場合がこれにあてはまる。 $n=2$ である。

(計算例)

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} x & y \\ y^* & -x \end{pmatrix} \quad \text{の場合} \quad \epsilon = \pm (x^2 + y'^2 + y''^2)^{1/2}$$

となる。ただし $y = y' + iy''$ である。

このとき $dx dy' dy'' \propto \epsilon^2 d\epsilon$ となり $n=2$ である。

いずれの場合にも $P(0) = 0$ であるから、 $P(A)$ は A の平均値 \bar{A} のあたりに極大をもつ。

小林俊一

そのために、 $kT \ll \bar{\epsilon}$ であるような極低温でないかぎり、準位の分布を等間隔とみなすことは悪い近似ではない。したがって、以下の議論では等間隔の近似を採用することにする。

3° 結晶学的問題

(i) 微粒子が晶癖を示すための条件

希ガス中で蒸発法により作成された微粒子は、大きさが数十 \AA ～数 μm である。大きさが100 \AA 以下の微粒子は形が球状に近く多面体晶癖を示さない。300 \AA から数千 \AA において晶癖を示す。希ガスは純粋でなくてはならない。

(ii) 結晶構造

微粒子の結晶構造は次の様な場合がある。

① 塊状の場合の高温相が常温の微粒子中にできる。

例 $\left(\begin{array}{l} \text{bcc の Be, } \beta\text{-Mn} \\ \text{fcc の Co, } \gamma\text{-Fe} \end{array} \right.$

② 多重双晶粒子

これは塊とはちがった結晶構造をもつ。

例 \circ Al を除くすべての fcc 金属特に Ag と Au
 \circ Se, Ga の粒子 (非晶質)

③ 多くの場合は常温の塊と同じ結晶構造をもつ。

(iii) 晶癖のいくつかの例

Ar ガス中で作成された α -Fe は菱形十二面体を示す。また、 γ -Fe は五角形十二面体を示す。

4° 化学的問題

微粒子は表面の部分が大きい。直径 50 \AA の粒子では表面原子が約 40 % を占める。つまり微粒子は、表面効果が大きいのである。微粒子の化学的特徴に触媒の問題があるが、これも表面効果によるものと思われる。固体触媒の反応は、まず表面において反応物質のなんらかの活性化吸着が起こり、そこで吸着分子-吸着分子、又は吸着分子-表面原子の反応が起こると考えられている。H.S. Taylor は、固体表面の不均質で限られた部分が触媒能を示すと考えた。

ここで金属や酸化物の結晶微粒子を考えてみる。粒径が小さくなると、粒子の均一結晶面の出現割合は減少し、不飽和結合性表面原子が増大する。このことから粒径が触媒活性に影響を与えることが予測される。ニッケル微粒子を触媒に使ったベンゼンの水素添加反応の触媒比活性-ニッケル粒子径のグラフを図 1 に示す。粒子径が 20 \AA 以下ではバルクの場合と同じような活性である。20 \AA 以下では粒径が小さくなるにしたがって高い活性を示し、10 \AA の粒径

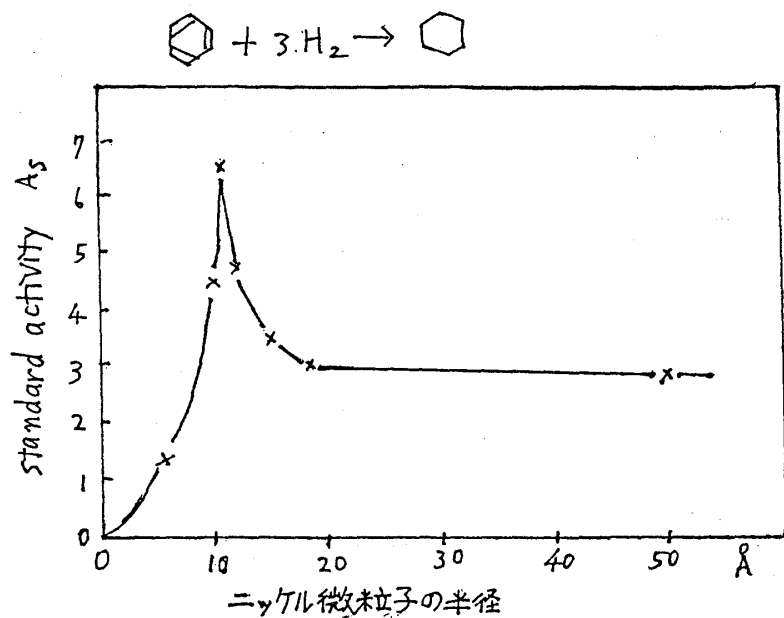


図 1

で極大を示している。

§ 2 微粒子作成法

1° ガス中蒸発法

原理を図2に示す。この方法は次の様な特徴をもつ。

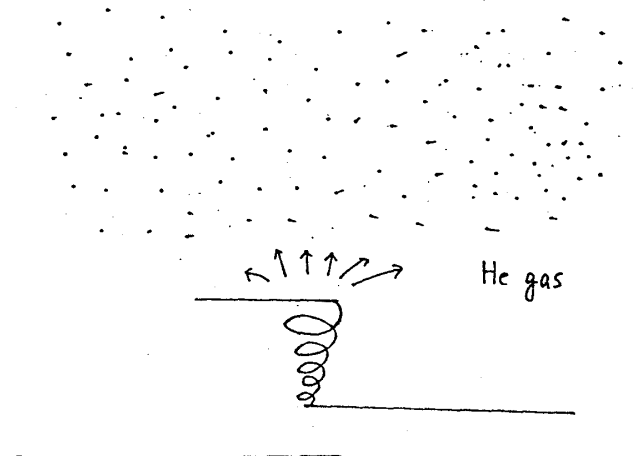


図 2

○ 50 Å 以下の試料を作るのは困難である。

○ 粒子の大きさが揃ってなく、つながっているものもある。

小林俊一

○大量生産ができる。

○圧力，温度，ガス分子の重さができる粒子の大きさに影響する。

ガス中蒸発法では一定の大きさ以下の微粒子を作ることはできない。それは，核生成理論から考えることができる。次にそれを示す。

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma : \text{蒸気と粒子の界面での表面張力} \\ v : \text{分子容} \\ P : \text{蒸気の分圧} \\ P_{\infty} : \text{平面をはさんで蒸気と固体がつりあっているときの分圧 (飽和蒸気圧)} \\ P(r) : \text{微粒子の半径 } r \text{ に依存する圧力} \end{array} \right.$$

とすると次式が成立する。

$$P(r) = P_{\infty} \exp \left[\frac{2\sigma v}{k_B T r} \right]$$

微粒子がまわりの蒸気と平衡にあるためには蒸気分圧 P が $P(r)$ に等しくなくてはならない。このときの r を r_c とおく。

$$r_c = \frac{2\sigma v}{k_B T} \left/ \ln \left(\frac{P}{P_{\infty}} \right) \right. \text{ である。 } (P > P_{\infty})$$

$r > r_c$ ならば

$$P(r) = P_{\infty} \exp \left(\frac{2\sigma v}{k_B T r} \right) < P_{\infty} \exp \left(\frac{2\sigma v}{k_B T r_c} \right) = P \quad \text{となる。}$$

このときは，粒子の付近は過飽和であるので半径は大きくなる。

$r < r_c$ ならば，逆に $P(r) > P$ となり粒子は蒸発してしまう。故に

$$\left\{ \begin{array}{l} r > r_c \rightarrow \frac{dr}{dt} > 0 \\ r < r_c \rightarrow \frac{dr}{dt} < 0 \end{array} \right\} \text{ となる。}$$

これよりガス中蒸発法では粒子をある大きさ r_c より小さくすることはできない。

2° 島状蒸着法

原理を図3に示す。この方法ならばガス中蒸発法よりも小さく，大きさの揃った粒子を作ることができる。しかし大量にはできない。

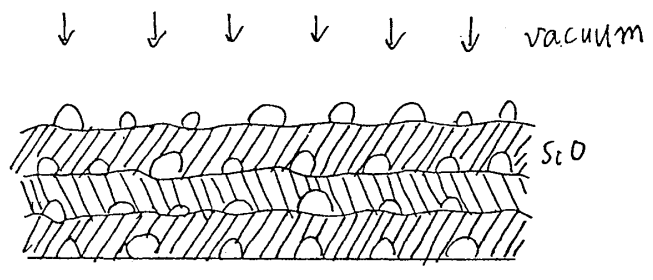


図 3

§3 スピン帯磁率

電気的中性条件とエネルギー準位の離散分布が微粒子の電子状態の特徴である。(久保効果)
この条件のもとで微粒子のスピン帯磁率を計算する。

1° スピン-軌道相互作用がない場合

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{フェルミ準位: } \zeta_0 (= \varepsilon_0) \\ \text{その上下の準位: } \varepsilon_1, \varepsilon_{-1} \\ \varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \Delta, \quad \varepsilon_0 - \varepsilon_{-1} = \Delta' \\ \text{全電子数: } N \end{array} \right\} \quad \text{とする。}$$

(i) N が偶数の場合

0°K の状態を a_0 とする。 ε_0 の準位の 2 個の電子のうち 1 個を ε_1 に上げた 4 つの状態を a_1 から a_4 とする。(図 4) $kT \ll \Delta$ なので, 低温ではそれ以上の励起状態を無視する。ここに磁場 H が加わる。

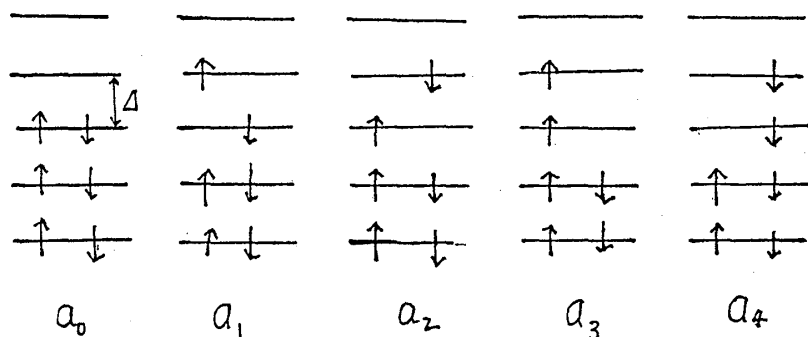


図 4

分配関数 Z は次のようになる。

$$Z = 1 + 2e^{-\beta\Delta} + e^{-(\Delta+2\mu_B H)\beta} + e^{-(\Delta-2\mu_B H)\beta}$$

$$\text{ただし } \beta = 1/kT$$

磁化 M は次のように計算される。

$$M = kT \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = 2\mu_B \frac{e^{-(\Delta-2\mu_B H)\beta} - e^{-(\Delta+2\mu_B H)\beta}}{1 + 2e^{-\beta\Delta} + 2e^{-\Delta\beta} \cosh(2\mu_B H\beta)}$$

小林俊一

$$\cong \frac{4\mu_B^2 H e^{-4/kT}}{kT}$$

これより帯磁率 χ は

$$\chi_{\text{even}} = \frac{4\mu_B^2 e^{-4/kT}}{kT} \quad \text{となる。}$$

(ii) N が奇数の場合

$T = 0^\circ \text{K}$ の状態は b_0^+ , b_0^- が考えられる。(図5) 弱磁場中の磁化は、これらからの寄与だけを考え他は無視する。分配関数は次のようになる。 $Z = e^{-\mu_B H/kT} + e^{\mu_B H/kT} = 2 \cosh\left(\frac{\mu_B H}{kT}\right)$ これより磁場 M を求める。

$$M = \frac{\mu_B (e^{\mu_B H/kT} - e^{-\mu_B H/kT})}{e^{\mu_B H/kT} + e^{-\mu_B H/kT}} \cong \frac{\mu_B^2 H}{kT}$$

ゆえに $\chi_{\text{odd}} = \mu_B^2 / kT$ となる。

スピン帯磁率は、バルクではパウリ磁化率となるのだが、微粒子になると N が偶数のときは $\chi \propto e^{-4/kT} / kT$, N が奇数のときはキュリーの法則に従う。

2° スピン-軌道相互作用がある場合

(i) スピン-軌道相互作用の帯磁率への影響

スピン-軌道相互作用を $\lambda \vec{l} \cdot \vec{s}$ とする。バルクの場合、 $\lambda \vec{l} \cdot \vec{s}$ の中の $l^+ s^-$ の擾動のために異なるバンドの反対スピンの状態との混成が起り、波動関数は次式のようにになる。

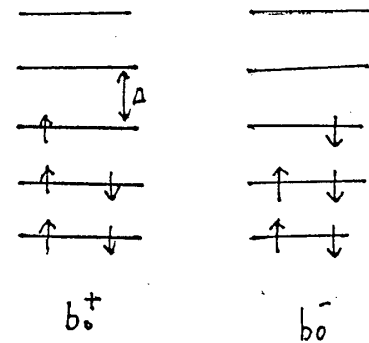


図 5

$$\psi_k = \{ a_k | + \rangle + b_k | - \rangle \} e^{ikr}$$

(ただし $|a_k| \gg |b_k|$ で a_k, b_k は周期関数である。) ところが、不純物が入ったり、微粒子になったりして、結晶の周期性がくずれると、同じバンド内の \uparrow と \downarrow をつなぐ行列要素が生ずる。いま、微粒子について考える。時間反転で結ばれる2つの波動関数を $|a_i\rangle, |b_i\rangle$ と表示する。この2つはスピン-軌道相互作用を含む微粒子の電子の波動関数で, Kramers 2重項, つまりスピンのちがうだけである。これから、スピン帯磁率を計算する。

\mathcal{H} : (粒子のポテンシャルもスピン-軌道相互作用も含むハミルトニアン)

$$\mathcal{H}|a_i\rangle = \epsilon_i |a_i\rangle \quad \mathcal{H}|b_i\rangle = \epsilon_i |b_i\rangle \quad \text{とする。}$$

また, $\langle a_i | \sigma_z | a_i \rangle = 1 - \delta_i$

$$\langle b_i | \sigma_z | b_i \rangle = -1 + \delta_i$$

$$\langle a_i | \sigma_z | b_i \rangle = 0$$

$$\langle a_i | \sigma_z | b_j \rangle \neq 0 \quad \text{とする。}$$

ここで δ_i は, $|a_i\rangle$, $|b_i\rangle$ が互いに反対スピンのものを含んでいるために受ける影響である。

さらに磁場がかかることによって, 波動関数は, $|a_i\rangle$ から $|\alpha_i\rangle$ となる。摂動論で $|\alpha_i\rangle$ を次のように求める。

$$|\alpha_i\rangle = |a_i\rangle + \sum_{j \neq i} \left\{ \frac{\langle a_j | \sigma_z | a_i \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_j} |a_j\rangle + \frac{\langle b_j | \sigma_z | a_i \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_j} |b_j\rangle \right\} \mu_B H$$

磁化 M をこれから次のように求める。 $P(\epsilon_i)$ を ϵ_i 状態が占められている確率とする。ただしこれはフェルミ分布関数ではない。

$$\begin{aligned} M &= -\mu_B \langle \sigma_z \rangle \\ &= -\mu_B \sum_i \{ \langle a_i | \sigma_z | a_i \rangle \cdot P(\epsilon_i + (1 - \delta_i) \mu_B H) \\ &\quad + \langle b_i | \sigma_z | b_i \rangle P(\epsilon_i - (1 - \delta_i) \mu_B H) \} \\ &\quad - 2\mu_B^2 H \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left\{ \frac{|\langle a_i | \sigma_z | a_i \rangle|^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} + 2 \frac{|\langle a_i | \sigma_z | b_j \rangle|^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} + \frac{|\langle b_i | \sigma_z | b_j \rangle|^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} \right\} \\ &\quad \times P(\epsilon_i) \{ 1 - P(\epsilon_j) \} \end{aligned}$$

ここで $M = \sigma_I + \sigma_{II}$ とおく。

$$\begin{aligned} \sigma_I &= -\mu_B \sum_i \{ \langle a_i | \sigma_z | a_i \rangle P(\epsilon_i + (1 - \delta_i) \mu_B H) \\ &\quad + \langle b_i | \sigma_z | b_i \rangle P(\epsilon_i - (1 - \delta_i) \mu_B H) \} \\ \sigma_{II} &= -2\mu_B^2 H \sum_{i \neq j} \left\{ \frac{|\langle a_i | \sigma_z | a_j \rangle|^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} + 2 \frac{|\langle a_i | \sigma_z | b_j \rangle|^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} + 2 \frac{|\langle b_i | \sigma_z | b_j \rangle|^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} \right\} \\ &\quad \times P(\epsilon_i) \{ 1 - P(\epsilon_j) \} \end{aligned}$$

小林俊一

σ_I を orientation part, σ_{II} を polarization part とよぶ。 σ_I は、スピンの存在確率にスピンの長さをかけたものである。つまり、スピンの長さはきまっており、熱的にどれだけぐらぐらしているかが、すなわちスピンの方向 (orientation) が変化するのである。一方 σ_{II} は磁場がなければモーメントが 0 である。スピン-軌道相互作用のためスピンの \uparrow と \downarrow が少し混ざった状態に、磁場をかけると \uparrow と \downarrow の混ざり方に変化がおこり、その変化によって本来無かったモーメントがでてくる。これは、Van Vleck の常磁性と同じ原理である。つまり、 σ_{II} は磁場によって誘導されるモーメントである。

$kT \ll \Delta$ のときの計算を次に示す。

σ_I の計算 ($\delta_i = \delta$ とする。)

○ N が偶数のときは、 $\sigma_I^{\text{even}} = 0$ である。

○ N が奇数のときは、スピン-軌道相互作用がないときの σ の μ_B を $(1-\delta)\mu_B$ にすればよい。

$$\sigma_I^{\text{odd}} = \frac{\mu_B (1-\delta) \{ e^{(1-\delta)\mu_B H/kT} - e^{-(1-\delta)\mu_B H/kT} \}}{e^{(1-\delta)\mu_B H/kT} + e^{-(1-\delta)\mu_B H/kT}}$$

$$\simeq (1-\delta)^2 \mu_B H / kT$$

σ_{II} の計算

σ_{II} は N が偶数でも奇数でも同じ値になる。

$$\sigma_{II} = -2\mu_B^2 H \sum_{ij} \frac{1}{\epsilon_i - \epsilon_j} \{ |\langle a_i | \sigma_z | a_j \rangle|^2 + |\langle a_i | \sigma_z | b_j \rangle|^2 + |\langle b_i | \sigma_z | a_j \rangle|^2 + |\langle b_i | \sigma_z | b_j \rangle|^2 \}$$

ただし、 i は占められた状態 j は空の状態である。

spectral density $g(n)$ を次のように定義する。

$$g(n) \equiv \sum_j \{ |\langle a_i | \sigma_z | a_j \rangle|^2 + |\langle a_i | \sigma_z | b_j \rangle|^2 + |\langle b_i | \sigma_z | a_j \rangle|^2 + |\langle b_i | \sigma_z | b_j \rangle|^2 \} \delta(\epsilon_i - \epsilon_j + n\Delta)$$

ただし、 Δ は i に依存せず、準位は等間隔であるとする。 $|\langle \quad \rangle|$ はフェルミ準位付近での平均値である。また $g(n)$ は n に強く依存するが、 i にはあまりよらないと仮定する。 $\epsilon_j - \epsilon_i = n\Delta$ を満たす (i, j) の組は n 個ある。さて $g(n)$ を使うと σ_{II} は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\parallel} &= 2\mu_B^2 H \sum_{n=1}^{\infty} \frac{g(n)}{A} = \frac{\mu_B^2 H}{A} \sum_{n=\pm 1, \pm 2} g(n) \\
 &= \frac{\mu_B^2 H}{A} \sum_{j(\neq i)} \{ |\langle a_i | \sigma_z | a_j \rangle|^2 + 2 |\langle a_i | \sigma_z | b_j \rangle|^2 + |\langle b_i | \sigma_z | b_j \rangle|^2 \} \\
 &= \frac{\mu_B^2 H}{A} \{ \langle a_i | \sigma_z^2 | a_i \rangle - \langle a_i | \sigma_z | a_i \rangle^2 + \langle b_i | \sigma_z^2 | b_i \rangle - \langle b_i | \sigma_z | b_i \rangle^2 \} \\
 &= \frac{\mu_B^2 H}{A} \{ 1 - (1-\delta)^2 + 1 - (1-\delta)^2 \} = \frac{2\mu_B^2 H}{A} (2\delta - \delta^2)
 \end{aligned}$$

したがって、帯磁率 χ は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \chi^{\text{even}} &= \frac{M}{HV} = 2\mu_B^2 (2\delta - \delta^2) N_0 \\
 \chi^{\text{odd}} &= \frac{(1-\delta)^2}{TV} \mu_B^2 + 2\mu_B^2 (2\delta - \delta^2) N_0
 \end{aligned}$$

高温では、 $\sigma_I, \sigma_{\parallel}$ は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 \sigma_I &= \mu_B \sum_i (1-\delta_i) \{ P(\epsilon_i - (1-\delta_i)\mu_B H) - P(\epsilon_i + (1-\delta_i)\mu_B H) \} \\
 &\simeq -2\mu_B^2 (1-\delta)^2 H \sum_i \frac{\partial P(\epsilon_i)}{\partial \epsilon_i} = \frac{-2\mu_B^2 (1-\delta)^2 H}{A} \sum_i \frac{\partial P}{\partial \epsilon}(\epsilon_i) A
 \end{aligned}$$

これを積分に置き換えて、

$$\sigma_I = 2\mu_B^2 (1-\delta)^2 \frac{H}{A} \quad \text{となる。}$$

一方、 σ_{\parallel} は温度によらないので

$$\sigma_{\parallel}(T) = \sigma_{\parallel}(0) = 2\mu_B^2 (2\delta - \delta^2) \frac{H}{A} \quad \text{となる。}$$

ゆえに $M = \sigma_I + \sigma_{\parallel} = 2\mu_B^2 H/A$

したがって、 $\chi^{\text{even}} = \chi^{\text{odd}} = 2\mu_0^2 N_0$

(ii) δ の評価

ハミルトニアン \mathcal{H} は $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{s,0}$ と表わせる。 \mathcal{H}_0 はスピン-軌道相互作用のない場合のハミルトニアン、 $\mathcal{H}_{s,0}$ はスピン-軌道相互作用である。 u_i, v_i を \mathcal{H}_0 の固有関数とする。

u_i, v_i は時間反転の系なので、

$$\langle u_i | \sigma_z | u_i \rangle = -\langle v_i | \sigma_z | v_i \rangle = 1 \quad \langle u_i | \sigma_z | v_i \rangle = 0$$

小林俊一

$$\langle u_i | \mathcal{M}_{s,0} | u_i \rangle = \langle v_i | \mathcal{M}_{s,0} | v_i \rangle = 0 \quad \text{である。}$$

摂動法を使って計算すると、 $|a_i\rangle$ 、 $|b_i\rangle$ は次のようになる。

$$|a_i\rangle = |u_i\rangle + \sum_{j(\neq i)} \left\{ \frac{\langle v_j | \mathcal{M}_{s,0} | u_i \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_j} |v_j\rangle + \frac{\langle u_j | \mathcal{M}_{s,0} | u_i \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_j} |u_j\rangle \right\}$$

$$|b_i\rangle = |v_i\rangle + \sum_{j(\neq i)} \left\{ \frac{\langle v_j | \mathcal{M}_{s,0} | v_i \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_j} |v_j\rangle + \frac{\langle u_j | \mathcal{M}_{s,0} | v_i \rangle}{\epsilon_i - \epsilon_j} |u_j\rangle \right\}$$

ゆえに

$$\begin{aligned} \langle a_i | \sigma_z | a_i \rangle &= \langle u_i | \sigma_z | u_i \rangle + \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle u_i | \mathcal{M}_{s,0} | v_j \rangle|^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} \langle v_j | \sigma_z | v_j \rangle \\ &+ \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle u_i | \mathcal{M}_{s,0} | u_j \rangle|^2}{(\epsilon_i - \epsilon_j)^2} \langle u_j | \sigma_z | u_j \rangle \\ &= 1 + \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle u_i | \mathcal{M}_{s,0} | u_j \rangle|^2 - |\langle u_i | \mathcal{M}_{s,0} | v_j \rangle|^2}{(\epsilon_i - \epsilon_j)^2} \end{aligned}$$

また

$$\langle a_i | a_i \rangle = 1 + \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle u_i | \mathcal{M}_{s,0} | v_j \rangle|^2 + |\langle u_i | \mathcal{M}_{s,0} | u_j \rangle|^2}{(\epsilon_i - \epsilon_j)^2} \quad \text{である。}$$

$$\frac{\langle a_i | \sigma_z | a_i \rangle}{\langle a_i | a_i \rangle} = 1 - 2 \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle u_i | \mathcal{M}_{s,0} | v_j \rangle|^2}{(\epsilon_i - \epsilon_j)^2} \quad \text{となる。}$$

同様に

$$\frac{\langle b_i | \sigma_z | b_i \rangle}{\langle b_i | b_i \rangle} = -1 + 2 \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle u_i | \mathcal{M}_{s,0} | v_i \rangle|^2}{(\epsilon_i - \epsilon_j)^2}$$

これより δ_i を次のように評価できる。

$$\delta_i = 2 \sum_{j(\neq i)} \frac{|\langle u_j | \mathcal{M}_{s,0} | v_i \rangle|^2}{(\epsilon_i - \epsilon_j)^2} = 4 \frac{\zeta(2)}{D^2} |\langle v_j | \mathcal{M}_{s,0} | u_i \rangle|^2 \simeq \frac{\hbar}{4\tau_{s,0}}$$

ただし $\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^x}$, $\zeta(2) = \pi^2/6$ である。

計算されたスピン帯磁率を図6に示す。

§ 4 NMR

金属微粒子のNMRでの実験において知見が得られるものは、スピン帯磁率と緩和時間である。電子スピン \vec{s} と核スピン \vec{I} の間には contact hyperfine interaction が存在しそのハミルトニアンは次式で表わせる。

$$\mathcal{H}' = \frac{16\pi}{3} \mu_B r \hbar \vec{I} \cdot \vec{s}(R_i)$$

それは dipole interaction によるもので、原子核のまわりに電子が存在し、それがあるために生じる電子スピンと核ス

ピンの相互作用を表わしたものである。核スピンの作用する電子スピンの熱的平均をとり外部磁場として考えると、原子核に作用する effective な磁場 $\langle \delta H \rangle$ は

$$\langle \delta H \rangle = \frac{16\pi}{3} \mu_B \langle \vec{s}(R_i) \rangle = \frac{8\pi}{3} \chi_s |\nu_{\text{kF}}(R_i)|^2 \vec{H}_0$$

で表わされ、原子核が真に感じる磁場は

$$H_0 + \langle \delta H \rangle = (1 + K)H_0$$

となり共鳴周波数がはだかの原子核に比べてずれる。ここで K はナイトシフトと呼ばれている。 K はスピン帯磁率 χ_s に比例しているので、 K を測定することにより χ_s がわかる。特に、粒子毎に帯磁率の分布がある場合にはNMRはその平均値ではなく、分布したナイトシフトをもつ共鳴線の重ね合わせが得られるために、他の測定法に比べて有利である。

図6に対応する常伝導金属微粒子のスピン帯磁率のNMRによる測定は Yee²⁾たちによってCuについて行われた。共鳴線の形は図7のようにナイトシフトの小さい方向にピークが移動し、同時にナイトシフトが大きい方向に長い尾をもつ。これは図6のスピン帯磁率に 1 の分布をとり入れて得られる線形としてよく説明される。ピークのナイトシフトが偶数電子をもつ粒

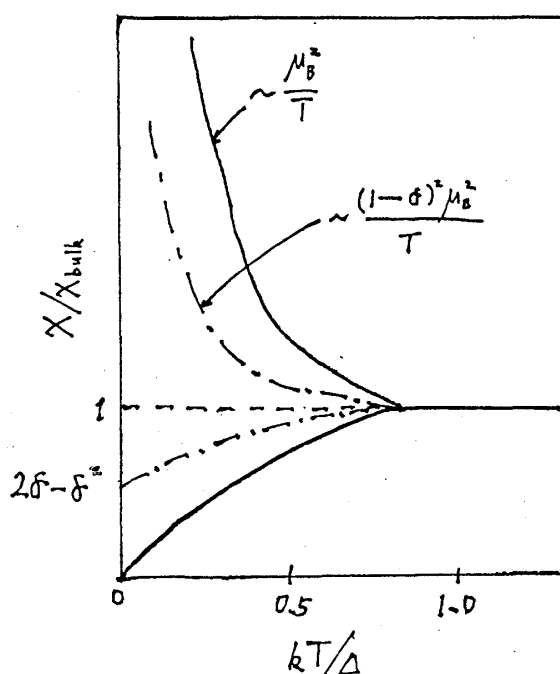
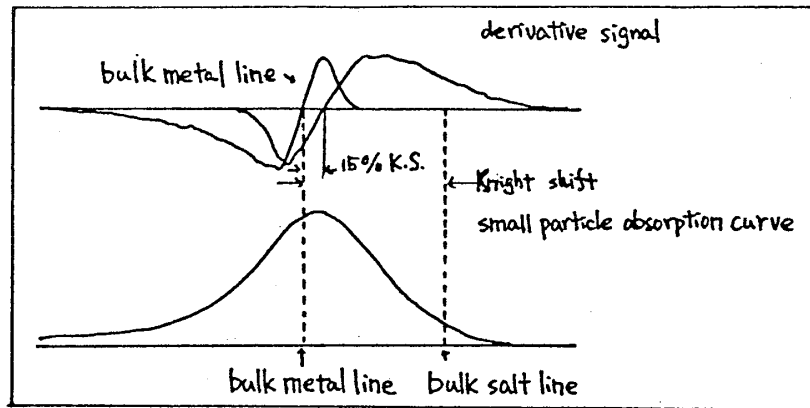


図 6

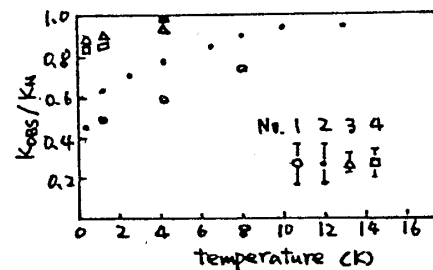


平均直径 100Å の Cu 微粒子の NMR 微分吸収曲線
温度 0.4K 磁場 8.8kG

図 7

子のナイトシフトであると考え、それを温度に対してプロットしたものを図 8 に示す。この変化の様子は図 6 のものとよく一致し、スピン軌道相互作用の大きさは、電子が表面に 200 回衝突する毎に 1 回スピンが反転する程度と推定される。スピン帯磁率に現れる久保効果は、Cu 以外に常伝導状態の Al についても確認されている。³⁾

次に緩和時間は、核スピンのエネルギーの熱平衡のずれから電子スピンとエネルギーのやりとりを行い、熱平衡にもどる時の時間で原子核スピンの磁化を



Cu 微粒子のナイトシフト
試料は No1: 25Å, No2: 40Å
No3: 100Å, No4: 110Å

図 8

$$M(t) = M_{\infty} (1 - e^{-\frac{t}{T_1}})$$

で表わす時の T_1 である。スピンの transition rate を w とすると

$$w = \frac{1}{2T_1}$$

で、

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{kk'} |\langle k\sigma | r_n \hbar^2 H | k'\sigma' \rangle|^2 \delta(E_{k\sigma} - E_{k'\sigma'} + \hbar\omega_0) \times f(E_{k\sigma})(1 - f(E_{k'\sigma'}))$$

となる。ここで $\hbar\omega_0$ はゼーマンエネルギー、 f はフェルミ関数を表わす。(微粒子中では電

子数が固定されているために、正確には Fermi 関数ではない。) 上式の右辺のデルタ関数はエネルギー保存則を表していて、原子核と電子のゼーマンエネルギーの差が、スピン反転の前と後の電子の運動エネルギーの差と等しいことを要求している。しかし、軌道準位が不連続な微粒子ではこの要求が満される機会はほとんどない。しかも、このことは準位間隔と温度の大小関係とは無関係に言えるので、何らかの自由度、たとえばフォノンとの結合によって軌道準位がぼやけないかぎり微粒子中の核磁気緩和時間は常にバルクな試料中よりも長いという異常が期待される。この緩和の異常は、直径 15 \AA という極めて小さな Cu 微粒子について 1 K 以下の温度で観測されたが⁴⁾、大きい粒子や 1 K 以上の温度でははっきりとは見られない。その理由は未だ不明であるが、スピンの $1/2$ 以上の核種では四重極相互作用のために共鳴線幅が広がり、一様なスピン温度を実現するのが困難であるという制約のために、実験的にも不十分な点がある。

§ 5 ESR

ESRにより見えるものは、線巾は life time に比例し、強度はスピン帯磁率に比例しているので、 τ_s , χ_s などがわかる。 $\mu_B H < \Delta$ のときエネルギー準位は図 9 のようになっている。そして $(\epsilon_{1-} - \epsilon_{0+}) < (\epsilon_{1+} - \epsilon_{0-})$ で、 ϵ_{0+} と ϵ_{0-} のレベル間隔はスピン-軌道相互作用により低周波側(高磁場側)にシフトする。

次に緩和は次式で表わされる。

$$I(t) = \langle 0 | s_z s_z(t) | 0 \rangle$$

ここで $\hbar/\Delta \sim t_0$ とすると $t < t_0$ では保存則は成り立たなくてもよいので連続レベルとなる。ゆえに Golden rule より

$$\frac{1}{\tau} \simeq 2\pi D |\mathcal{M}_{so}|^2$$

となり

$$I(t) = \langle 0 | s_z^2 | 0 \rangle e^{-t/\tau}$$

となる。次に $t > t_0$ のときは

$$I(t) = \langle 0 | s_z s_z(t) | 0 \rangle \simeq \langle 0 | s_z | 0 \rangle^2 + \sum_{\alpha=0} \langle 0 | s_z | \alpha \rangle^2 e^{it(\epsilon_\alpha - \epsilon_0)/\hbar}$$

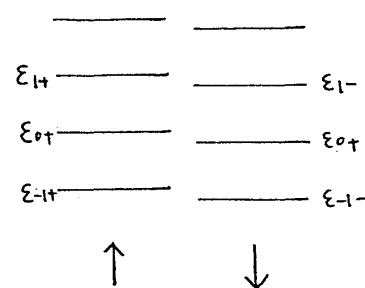


図 9

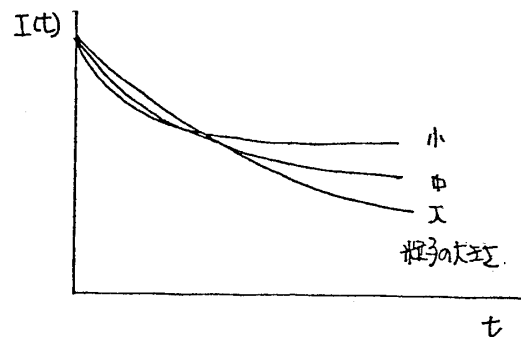
小林俊一

となる。ここで第二項は $t \rightarrow \infty$ のとき 0 に収束するので

$$I(t) = \langle 0 | s_z | 0 \rangle^2 = \frac{1}{4} - \sum_{\alpha=0} \left| \frac{\langle \alpha - | \mathcal{H}_{so} | \rangle}{\epsilon_0 - \epsilon_\alpha} \right|^2 = 1 - \frac{\hbar}{2A\tau_{so}}$$

になる。また $I(t)$ と t の関係は図 10 のようになる。

ESR の実験はアルカリ金属についていくつか行われているが、最初に行われた Li の小板の ESR で上に述べたシフトが見られたという報告があるだけで、吸収線の形から求められる緩和は上の議論の結果とは一致を見ていない。



§ 6 比 熱

ハミルトニアンの特称性によって決まる。準

位間隔の分布の検証には、電子比熱の測定が決定的であるが、比熱が小さいことや、熱接触を制御する困難さのために、温度が平均準位間隔よりもはるかに低いような領域での測定は未だない。

図 10

§ 7 微粒子と超伝導

超伝導微粒子の面白さは次のように要約される。

- i) 秩序パラメーターの熱的ゆらぎ
- ii) 準位間隔の増大による超伝導の消滅
- iii) ゼーマン効果とスピン軌道相互作用と、臨界磁場
- iv) 電子数が固定されているために生ずる位相のゆらぎ

超伝導体では一般にコヒーレンスの長さ ξ が大きく、秩序パラメーターの空間的な変化は ξ 以下のスケールでは許されないために、熱的ゆらぎは極めて小さい。しかし、試料が薄膜や細線や微粒子のようにある方向の長さが ξ よりも小さなものではゆらぎは大きくなる。特に、三方向とも ξ よりも小さな微粒子では、ゆらぎは極めて大きくなり、ゆらぎを考えなければならない温度域は T_c の数倍から絶対零度まで広がる。⁵⁾

ゆらぎの効果については、Ginzburg-Landau によって現象論的な取り扱いがなされ、BCS 理論の転移点近傍の系のふるまいをよく記述していることが知られている。

系の自由エネルギー f は、order parameter ψ を用いて、

$$f = f_n + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{\hbar^2}{8\pi}$$

$$\begin{cases} \alpha = \alpha_0 \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) = \alpha_0 (f - 1) \\ \beta ; T \text{ independent} \end{cases}$$

と表わされる。 $\Delta \propto \psi$ となっている。

微粒子では Δ は粒子中で一様で r 依存性をもたない。磁場のない時系の自由エネルギー F は、 $F = V(\alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4)$ と表わされ、最小の F は、 $F_0 = -\frac{\alpha}{\beta} V = -\frac{\alpha_0^2}{2\beta} (1-f)^2 V$ ，そのときの ψ の値は、 $|\psi_0|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = \alpha_0 (1-f)/\beta$ となる。一般に平衡状態 F_0 から ΔF ずれた状態が実現される確率は $e^{-\Delta F/kT}$ で表わされるが、 $V \propto d^3$ で粒子が小さくなると、平衡状態 ψ_0 から少しずれた状態 $\psi_0 + \Delta\psi$ のエネルギー変化は小さく、かなりの割合で存在し、ゆらぎは非常に大きくなる。そして平均値をとると、その平衡状態での値からずれてくる。その結果鋭い転移をぼかしてしまう。

ii) は、粒子がどれほど小さくなると超伝導になり得なくなるかという、少し刺激的な問題であるが、答えはあまり明確でない。平均場近似でいえば、準位間隔 δ がデバイエネルギー $\hbar\omega_D$ に近くなれば Cooper 対を作れる相手が少なくなるために T_c はどんどん下るだろう。しかし、それよりも先にゆらぎが大きくなって、秩序パラメーターの時間平均が有限に残るのは $T = 0$ だけになってしまう。又、電子数が有限で、かつ一定であるという条件のために BCS 理論が適用できなくなるという事情もある。これらの理論での不明確さに加えて、実験の側でもいろいろな困難がある。ある粒子が超伝導状態にあるかどうかを見るのに最も確かな物理量は、超伝導の基本的な属性であるコヒーレンスを反映するマイスナー効果の生き残りの軌道反磁性帯磁率とジョセフソン電流であるが、後者は孤立した粒子では無意味であるし、又、前者は直径 100 \AA の粒子で 10^{-5} cgs emu 程度で、しかも d^3 に比例して小さくなるので、数 10 \AA の粒子での測定は非常に難しい。⁶⁾ もちろん、超伝導に起因する異常は、NMR のシフトや緩和時間にあらわれるのであるが、これらの物理量はすべて準粒子の励起スペクトルによって決まるものであるので、超伝導のエネルギーギャップと、準位の不連続性から生じる有限の励起エネルギーは共に定性的に同じ結果を与える。そのために、これらの量の測定から、粒子が超伝導であることを結論するには注意深さが必要である。

iii) の臨界磁場 H_c は、巨視的サイズの超伝導体の臨界磁場とは大いに異なる。まず、サイズが磁場侵入の深さ λ よりもはるかに小さいために、マイスナー効果はほとんど見られず、従っ

小林俊一

て、 $\frac{H^2}{8\pi}$ が凝縮エネルギーと等しいと置いて得る熱力学的臨界磁場よりもはるかに大きな臨界磁場をもつようになる。また、 λ やコヒーレンスの長さよりも小さいことから、第Ⅰ種、第Ⅱ種といった区別も無意味である。このような小さい粒子の H_c は、二つの機構によっている。一つは、磁場によって電子のスピン準位がゼーマン分裂するために、クーパー対を作る二つの電子にエネルギーのずれが生じ、対を作りにくくなるために生じる H_c で、スピン常磁性に起因するために常磁性対破壊と呼ばれる。第二は、磁場に付随するベクトルポテンシャルによって、互いに反対の運動量をもつクーパー対の二つの電子の位相がずれることによって起こるので、軌道反磁性と同じ機構であるために、反磁性対破壊と呼ばれる。微粒子では、電子が直進できる時間は d/v_F で非常に短かいために、この第二の機構は常に極めて短かい時間毎にやりなおしをすることになり、そのような極限での理論ができている。⁷⁾ 第一の機構では、粒子が小さいことが必ずしもスピン状態の寿命を短かくするわけではないので、少し複雑であるが、スピン寿命の長い極限と、スピン軌道相互作用が強いために表面に衝突する毎にある確率でスピン反転が生じてスピン寿命が短かいという極限の二つの場合について理論がある。^{8,9)} ただし、いずれの理論も準位の不連続性は考慮していない。

寿命が短かい場合、 T_c や H_c は次の式で統一的に与えられる。

$$\ln \frac{T_0}{T_c} = -\psi\left(\frac{1}{2}\right) + \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\hbar}{4\pi\tau_k k_B T_c}\right)$$

T_0 は磁場がない時の転移温度、 ψ はディ・ガンマ函数である。軌道に起因する対破壊は

$$\hbar/\tau_k = \frac{\hbar}{90} \left(\frac{e}{\hbar c}\right)^2 v_F H^2 d^3$$

また、スピンに起因するものは

$$\hbar/\tau_k = \frac{d}{v_F} \cdot f \cdot e^2 \hbar H^2 \left(\frac{1}{mc}\right)^2$$

で与えられる。 f は表面に衝突した時スピン反転が起こる確率の逆数である。これらから、各々の機構で H_c は $d^{-3/2}$ と $d^{-1/2}$ に比例することがわかる。スピン寿命が長い極限では、 $T=0$ で $2\mu_B H_c = \sqrt{2} A_0$ であって、 d には依存しない。ここで A_0 は磁場がないときのギャップパラメーターである。

Ⅳ) は、複数粒子間にジョセフソン結合がある場合に重要な現象であるが、孤立粒子では意味がない。

§ 8 超伝導微粒子の NMR

はじめに、微粒子でない普通の超伝導体の NMR の諸量がどのように振舞うかを見ておこう。BCS 理論によれば、超伝導は時間反転で結ばれるクラマース二重項に対応する二つの状態の間の対凝縮である。並進対称性があるときには、 $|\mathbf{k} \uparrow\rangle$ と $|\mathbf{k} \downarrow\rangle$ が一重項の対を作る。従って、 T_c 以下でスピン帯磁率は急速に減少し、 $T=0$ でゼロになる。ナイト・シフトはこのスピン帯磁率に比例して変化する。原子核スピンの熱平衡への緩和は、超伝導ギャップの上に励起された準粒子のスピンと相互に反転することによって起こる。 T_c 直下の温度では、ギャップが開き始め、その両側に状態密度の鋭いピークがあるために、緩和に使える準粒子の数はむしろ常伝導状態のときよりも増加する。そのために緩和時間 T_1 は一旦減少する。さらに温度が下ると準粒子の数は $\exp(-\Delta/kT)$ に比例して減少するので、 T_1 は $\exp(\Delta/kT)$ の形で増大してゆく。(図 11)

これらの、BCS 理論が予言する振舞いを実験するには、実は微粒子が必要である。巨視的サイズの試料では、マイスナー効果のために磁場がかけられず、又、かければ超伝導は壊れてしまう。そのために、 $d \lesssim \lambda$ 程度の粒子や、厚さが λ よりも小さい薄膜などが試料として使われ、それがとりもなおさず、微粒子の実験へとつながっていった。 $d \ll \xi, \lambda$ の微粒子のシフトや T_1 は、まず秩序パラメーターのゆらぎの影響を大きく受ける。 T_c における、 T_1 やシフトの鋭い変化はゆらぎのためにぼやけてしまう。

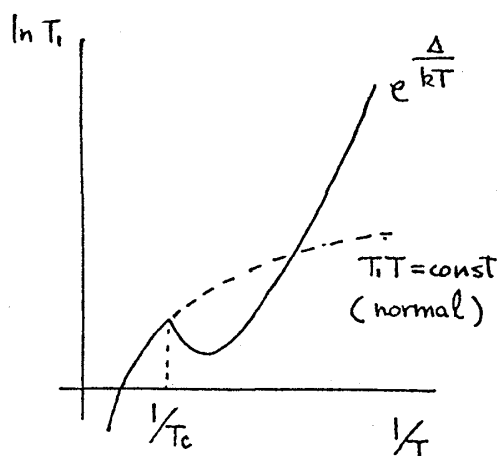


図 11

図 12¹⁰⁾ と図 13¹¹⁾ に Al と Sn の微粒子で得られた、比較的低い磁場中での実験結果を示す。図中の実線は、微視的なゆらぎの理論によって得られた結果である。理論には、準位の不連続性は入っていないが、まだ $\delta \sim kT$ であるので実験との一致はかなり良い。しかし、この試料でも、あとで述べる H_c をはるかに超える磁場に入れ、超伝導性を殺してしまっても、シフトの減少と T_1 の増大がはっきりと残り、準位不連続による異常がたしかにあることが確認されている。超伝導と不連続準位とのかかわり合いが最も明確に見られるのは、Sn 粒子の低磁場ナイトシフトの $T=0$ への外挿値の粒径依存性である。微粒子中では、クーパー対を構成するのは、粒子中のある固有軌道状態 n と、それと時間反転対称の関係にある \bar{n} であるが、スピン軌道相互作用によるスピン寿命が短いときにはスピン状態が混ざり合い、常伝導の場合と

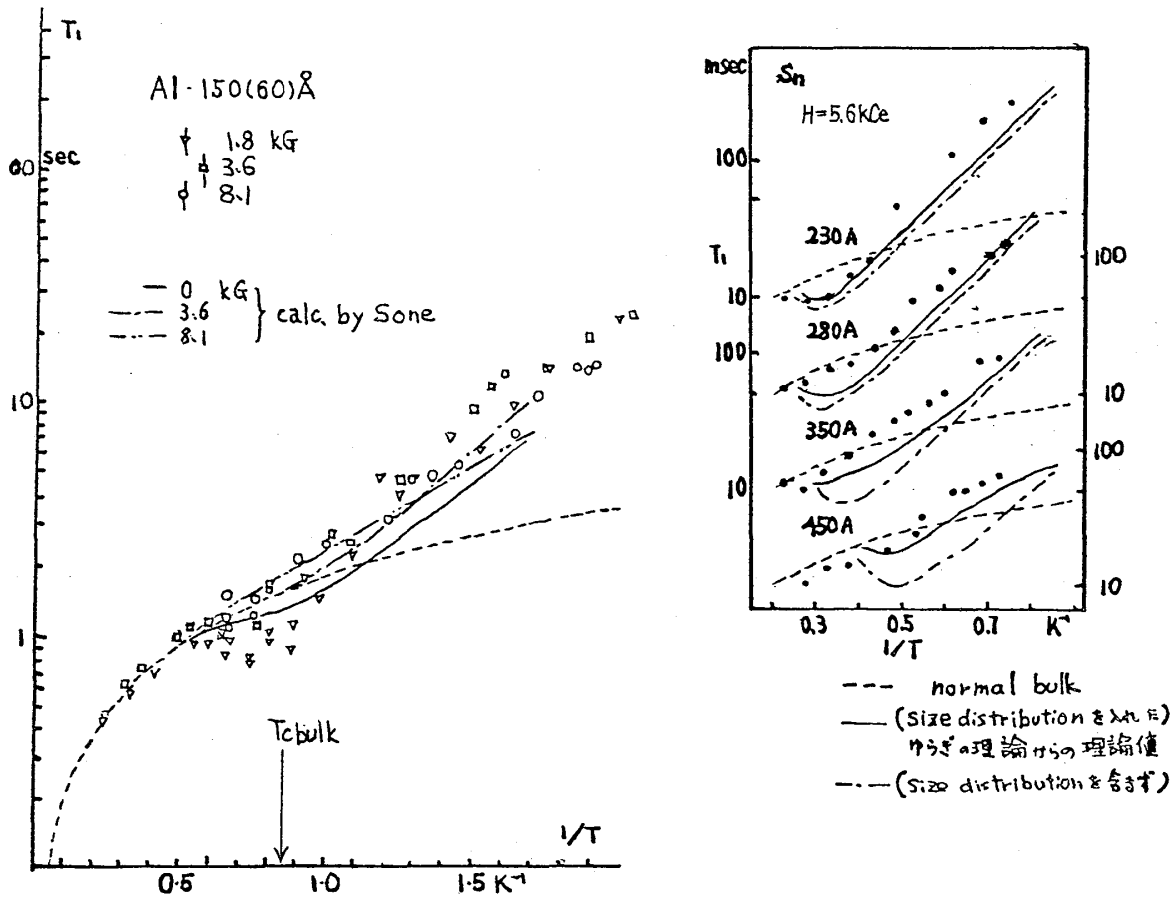


図 13

図 12 点線は normal bulk

全く同様に、基底状態でもスピン帯磁率がゼロにならない。スピン寿命を τ_{so} とすると $\hbar/\tau_{so} \gtrsim \Delta$ となるとき、スピン帯磁率は常伝導の値まで回復する。今、基底状態のスピン帯磁率を決めるのは \hbar/τ_{so} 、 Δ と δ である。各々の d に対する依存性は、 $\Delta \propto d^0$ 、 $\hbar/\tau_{so} \propto d^{-1}$ 、 $\delta \propto d^{-3}$ と異っているために、 d を大きい側からゼロに近づけていくとき、はじめは Δ が最も大きく、次に \hbar/τ_{so} が大きくなり、終には δ が最大になる。それに応じて、スピン帯磁率はゼロから出発し、 \hbar/τ_{so} の増大に伴って回復しかけるが、 δ が圧倒的になると再びゼロに戻ってゆくと予想される。図 14 の実験結果はまさにこの振舞いを再現して居り、不連続準位による異常を明らかにしている。

さて、次に H_c であるが、微粒子では H_c での転移は 2 次の相転移であることと、それに加えてゆらぎによるぼやけがあるために、 H_c を明確に決めるのはかなり困難である。図 15³⁾ と図 16¹⁾ に示したのは、できるだけ低温での Al と Sn の T_1 の磁場依存性である。 T_1 が常伝導の値に近づく磁場を H_c と見做すと、Al では H_c はあまり d に依存せず、Sn では大体 $d^{-3/2}$ に乗っていることがわかる。図 17 は Sn について、 $\ln T_1$ が半分になる磁場（すなわち Δ が半

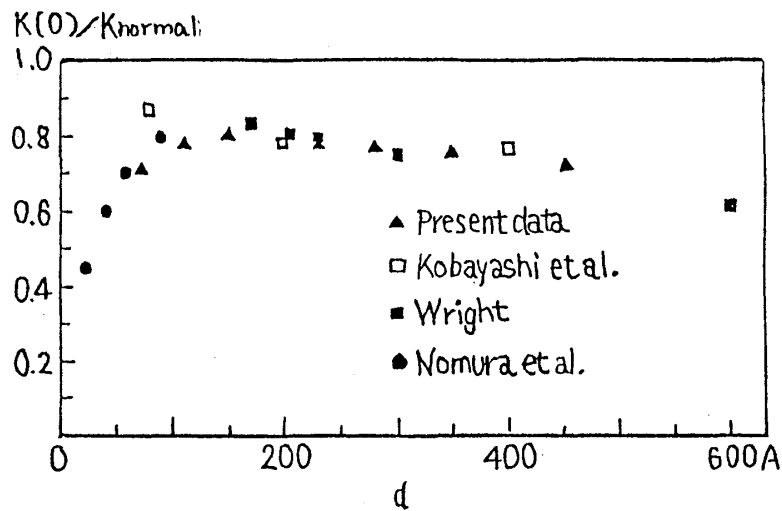


図 14

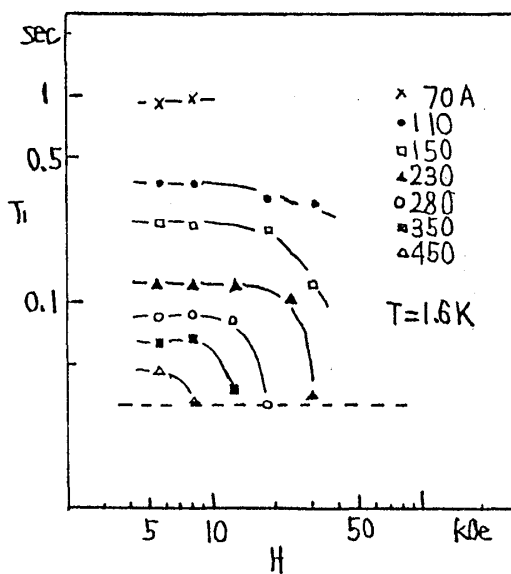


図 15 点線は normal bulk

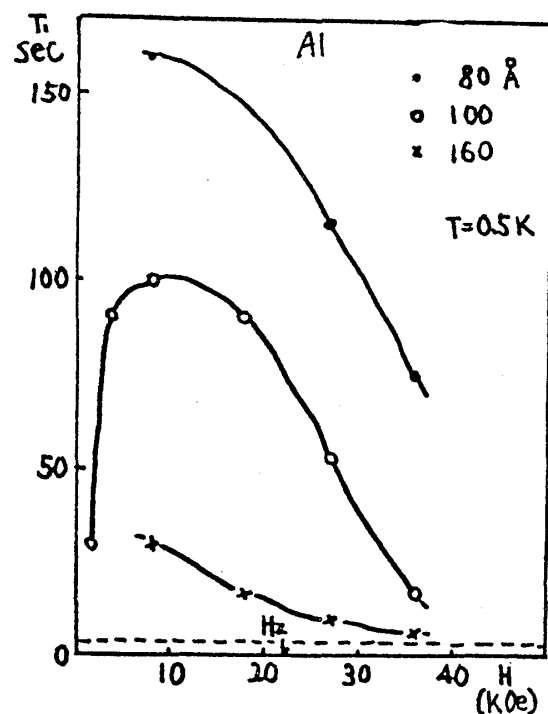


図 16

分になる磁場)を H_c^* と定義して d に対して描いたもので、図中の直線は理論値である。

調整パラメータはないので、その一致は非常に良いといえる。Al と Sn の違いは、スピン軌道相互作用の大きさの違いを明確に反映している。 d が極めて小さい場合には、低磁場であっても、ナイトシフトの減少や T_1 の増大は、ゆらぎの理論値よりも激しくなり、不連続準位の影響が見られるが、定量的な解析は未だなされていない。

小林俊一

§ 11 まとめ

常伝導および超伝導微粒子に関して、現時点で実験と理論の一致するものを○, あまり良く一致しないものを△とすると次表のようになる。

		久保理論	ゆらぎ
常伝導微粒子	χ	○	
	T_1	△	
超伝導微粒子	χ	○	○
	T_1	△	○
	H_c	○	

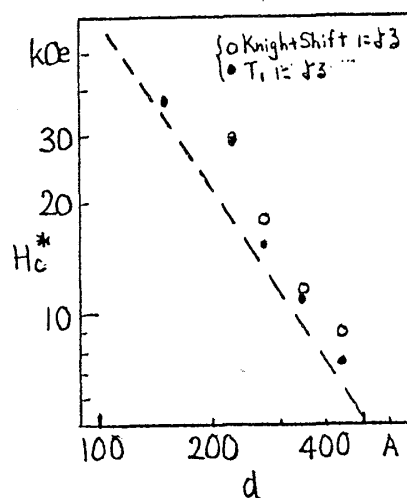


図 17

参 考 文 献

- 1) 固体物理, 別冊特集号「超微粒子」
- 2) P. YEE et al. Phys. Rev. **B11** 3261 '75.
- 3) K. Nomura et al. J. P. S. J. **48** 37 '80.
- 4) S. Kobayashi J. de Phys. **38** C2-121 '77.
- 5) M. Tinkham *Introduction to Superconductivity*.
- 6) T. Takahara et al. J. P. S. J. **32** 1668 '72.
- 7) P. G. de Gennes et al. Physics **1** 107 '64.
- 8) G. Sarma J. P. C. S. **24** 1029 '63.
- 9) K. Maki et al. Prog. Theor. Phys. **31** 945 '64.
- 10) T. Takahashi et al. Solid State Com. **17** 681 '75.
- 11) Y. Fukagawa et al. J. P. S. J. **51** 1095 '81.
- 12) J. Sone J. P. S. J. **42** 1457 '77.